

TRANSPARENT RESIN COMPOSITION CURABLE AT LOW TEMPERATURE, COLOR FILTER-PROTECTING FILM, COLOR FILTER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE USING THE SAME

Patent Number: JP11035660
Publication date: 1999-02-09
Inventor(s): KOTANI MASAHIRO; URUNO MICHIO
Applicant(s):: HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11035660
Application Number: JP19970193638 19970718
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G59/42 ; C08G59/32 ; C08K5/54 ; C08L63/00 ; C09D163/00 ; G02B5/20 ; G02F1/1335
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, film, filter, and device, all of which satisfy all the requirements such as tolerance against heat and chemicals, adhesion, coating property, transparency, and scratch resistance, and can be used even when a plastic substrate is used.

SOLUTION: The composition is obtained by including (A) a polymer containing a 50 wt.% or more monomer unit shown by the formula [R is H or a low alkyl group; (n) is 0-1], (B) at least one compound selected from polyvalent carboxylic acid anhydrides and polyvalent carboxylic acids, and (C) a functional silane coupling agent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35660

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 59/42

C 0 8 G 59/42

59/32

59/32

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/54

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C 0 9 D 163/00

C 0 9 D 163/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-193638

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月18日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 小谷 正弘

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(72) 発明者 宇留野 道生

千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成
工業株式会社五井工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 低温硬化可能な透明樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ及び液晶表示装置

(57) 【要約】

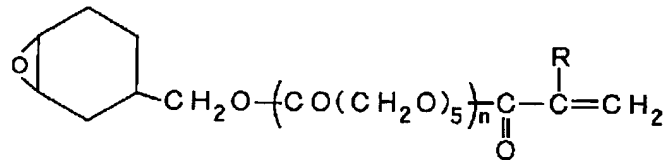
【課題】 耐熱性、耐薬品性、密着性、コーティング性、透明性、耐傷性等のすべての要求特性を満足するのみならず、プラスチック基板を用いた場合においても使用可能な透明樹脂組成物およびこれを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ及び液晶表示装置を提供

する。

【解決手段】 下記A、BおよびCの成分を含有してなる低温硬化可能な透明樹脂組成物。

A. 下記一般式 (I) に示す単量体ユニットを50重量%以上含む重合体

【化1】



... (I)

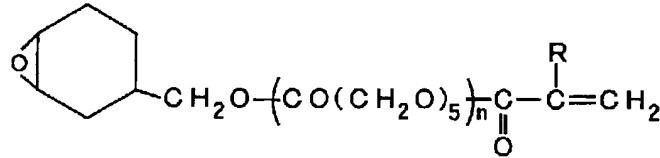
〔式 (I) 中、Rは水素原子または低級アルキル基、nは0または1の整数を示す。〕

B. 多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸から選ばれる少なくとも1種の化合物

C. 官能性シランカップリング剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記A、BおよびCの成分を含有してなる低温硬化可能な透明樹脂組成物。



・・・(I)

〔式(I)中、Rは水素原子または低級アルキル基、nは0または1の整数を示す。〕

B. 多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸から選ばれる少なくとも1種の化合物

C. 官能性シランカップリング剤

【請求項2】 A成分の重合体が、一般式(I)に示す単量体ユニットとN-置換マレイミドとからなる共重合樹脂である請求項1記載の低温硬化可能な透明樹脂組成物。

【請求項3】 A成分の重合体が一般式(I)に示す単量体ユニットと、環内に3級炭素を含み炭素数が7～20である脂環式の基がエステル基に結合しているアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとからなる共重合樹脂である請求項1記載の低温硬化可能な透明樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の低温硬化可能な透明樹脂組成物を用いたカラーフィルタ保護膜。

【請求項5】 請求項4記載のカラーフィルタ保護膜を用いたカラーフィルタ。

【請求項6】 請求項5記載のカラーフィルタを用いた液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温硬化可能な透明樹脂組成物及びこれを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ及び液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー液晶表示素子の作製にあたっては、ガラス等の透明基板上にカラーフィルタを設け、この上にインジウムチンオキシド(ITO)等からなる無機薄膜を蒸着し、ホトリソグラフィー法によって、パターンニングして透明電極を形成した後、配向膜を形成し、さらにこの上に液晶を配置する方法が主流になっている。この場合、カラーフィルタには、この上にITOを蒸着して、ホトリソグラフィー法で透明電極を形成するプロセスに耐え得るだけの耐熱性、耐薬品性が備わっていないため、ITOを蒸着する前にカラーフィルタ上に保護膜を形成しておく必要がある。

【0003】このカラーフィルタ保護膜に要求される特

A. 下記一般式(I)に示す単量体ユニットを50重量%以上含む重合体

【化1】

性としては、耐熱性、耐薬品性の他にガラス基板やカラーフィルタとの密着性、コーティング性、透明性、耐傷性等が挙げられる。このうち、耐熱性は保護膜上にITO等の透明電極を蒸着により形成する際に、保護膜表面が、通常200℃以上に加熱されるため、この条件下で安定であることが必要である。さらに、最近では、ITOの抵抗値を下げるために、250℃以上に基板を加熱した状態でITOをスパッタリングしたり、電極上に形成する液晶配向膜を300℃近辺の高温下でキュアする必要性から、より高温での耐熱分解性や耐熱着色性が保護膜に求められるようになってきた。

【0004】このような耐熱性、耐薬品性に優れたコーティング用材料としては、特開昭58-196506号公報や特開昭62-119501号公報記載のアクリル系樹脂、特開昭60-216307号公報及び特開平4-202418号公報記載のポリグリシジル(メタ)アクリレート系樹脂、特開昭63-131103号公報記載のメラミン樹脂、エポキシ樹脂、その他ポリイミド樹脂等が提案されている。

【0005】

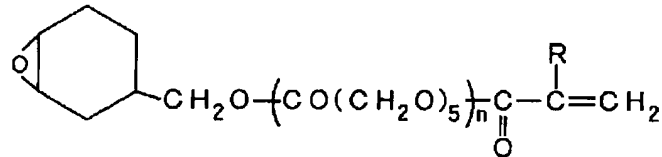
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来提案されている材料は、すべての要求特性を満足するバランスのとれたものとはいえなかった。例えば、アクリル系樹脂では耐熱性が不十分であり、ITO等の蒸着時に膜の表面にシワやクラックを生じするという問題がある。また、メラミン樹脂は、比較的耐熱性は高いものの、ガラス基板やカラーフィルタとの密着性が極端に悪く、基板やフィルタ上でハジキを生じやすいという問題がある。またポリイミド樹脂は、透明性が不十分な上に、ワニスの保存安定性に欠ける点や、カラーフィルタを侵すような溶剤しか使用できないというような問題がある。さらに、ポリグリシジル(メタ)アクリレート樹脂は、耐熱性、透明性は良好であるものの、高温高湿下における密着性、耐アルカリ性に問題がある。一方、エポキシ樹脂は密着性の良いものは、耐熱性が不十分であり、耐熱性の高いものは密着性やコーティング性が劣るため要求特性のバランスをとることができないという問題がある。また、このような従来の熱硬化型の材料で十分な塗膜特性を得るためには、180℃以上の焼成温度を必要とするにもかかわらず、透明プラスチック基板を使用する際には低温で焼成しなければならないので、十

分な塗膜特性を得ることができなかった。

【0006】本発明の目的は上記従来材料の問題を解決し、耐熱性、耐薬品性、密着性、コーティング性、透明性、耐傷性等のすべての要求特性を満足するのみならず、プラスチック基板を用いた場合においても使用が可能な透明樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ及び液晶表示装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の低温硬化可能な



... (I)

【0009】〔式 (I) 中、Rは水素原子または低級アルキル基、nは0または1の整数を示す。〕

B. 多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸から選ばれる少なくとも1種の化合物

C. 官能性シランカップリング剤

〔2〕A成分の重合体が、一般式 (I) に示す単量体ユニットとN-置換マレイミドとからなる共重合樹脂である〔1〕記載の低温硬化可能な透明樹脂組成物。

〔3〕A成分の重合体が一般式 (I) に示す単量体ユニットと、環内に3級炭素を含み炭素数が7~20である脂環式の基がエステル基に結合しているアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとからなる共重合樹脂である〔1〕記載の低温硬化可能な透明樹脂組成物。

〔4〕〔1〕~〔3〕のいずれか1つに記載の低温硬化可能な透明樹脂組成物を用いたカラーフィルタ保護膜。

〔5〕〔4〕記載のカラーフィルタ保護膜を用いたカラーフィルタ。

〔6〕〔5〕記載のカラーフィルタを用いた液晶表示装置。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

I. 低温硬化可能な透明樹脂組成物

本発明の低温硬化可能な透明樹脂組成物は、A成分（前記一般式 (I) に示す単量体ユニットを50重量%以上含む重合体）、B成分（多価カルボン酸無水物及び多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物）、およびC成分（官能性シランカップリング剤）を含有してなる。

【0011】1. A成分

本発明においては、A成分として、前記一般式 (I) に示す単量体ユニットを50重量%以上含む重合体を使用する。A成分を構成する一般式 (I) に示す単量体ユニ

透明樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ及び液晶表示装置は、下記の要旨を有する。

〔1〕下記A、BおよびCの成分を含有してなる低温硬化可能な透明樹脂組成物。

A. 下記一般式 (I) に示す単量体ユニットを50重量%以上含む重合体。

【0008】

〔化2〕

ットは、市場より容易に入手することができる。例えば、ダイセル化学工業社製、サイクロマーM100（エポキシ当量196~213）、A200（エポキシ当量182~195）、M101（エポキシ当量326~355）等がある。

【0012】A成分を構成する一般式 (I) に示す単量体ユニットの含有量は、50重量%以上であることが必要であり、好ましくは60~90重量%である。この単量体ユニットの含量が50重量%未満であると、耐熱性、接着性、表面硬度等が不十分になり、また、90重量%以上では、基材との接着性が不十分になる傾向がある。

【0013】A成分である重合体としては、前記一般式 (I) に示す単量体ユニットと他の共重合可能な重合性単量体とを共重合したものを用いることができる。一般式 (I) に示す単量体ユニットとの共重合に用いられる重合性単量体としては、一般式 (I) に示す単量体ユニットと共重合可能なものであれば特に制限はなく、従来知られている単量体を用いることができる。具体例としては、不飽和脂肪酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、N-置換マレイミド等がある。

【0014】上記不飽和脂肪酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸ノルボルニル、アクリル酸ノルボルニルメチル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イル、アクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-3（または4）-イルメチル、アクリル酸ボルニル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸メチルシクロヘキシル等の環内に3級炭素を含み炭素数7~20の脂環式アクリル酸エステル；アクリル酸シクロヘキシル等の上記以外のアクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等のアクリル酸芳

香族エステル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸ノルボルニル、メタクリル酸ノルボルニルメチル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イル、メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-3（または4）-イルメチル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチルシクロヘキシル等の環内に3級炭素を含み炭素数が7~20である脂環式メタクリル酸エステル；メタクリル酸シクロヘキシル等の上記以外のメタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸芳香族エステル；メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等のメタクリル酸エステル等がある。

【0015】前記芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン；クロロスチレン、ビニルトルエン、 α -ブチルスチレン等の核置換スチレン等がある。

【0016】前記N-置換マレイミドとしては、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド等のN-アルキル基置換マレイミド；N-シクロヘキシルマレイミド等のN-シクロアルキル置換マレイミド；N-フェニルマレイミドおよびN-アルキル基置換マレイミドがある。

【0017】前記シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0018】これらのうち環内に3級炭素を含み、炭素数が7~20である脂環式の基がエステル基に結合しているアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、およびN-置換マレイミドが耐熱性、密着性の点から特に好ましい。

【0019】これらの重合性単量体と一般式（I）に示す単量体ユニットとを共重合するにあたっては、ラジカル重合やイオン重合等の公知の方法を使用できる。例えば、重合開始剤の存在下で塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の方法で製造できる。

【0020】上記重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ- α -ブチルペルオキシヘキサヒドロフタレート、 α -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ- α -ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムに代表される水溶性触媒；過酸化物または過硫酸塩と還元剤との組み合わせによるレッドックス触媒

等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合触媒は各重合性単量体の総量に対して0.01~10重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0021】また、重合調節剤としてメルカプタン系化合物、チオグリコール、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー等を分子量調節のために必要に応じて添加することができる。重合温度は0~200℃の範囲で適宜選択するのが好ましく、特に50~120℃であるのが好ましい。

【0022】溶液重合における溶媒としては、通常のラジカル重合に使用される溶媒が使用できる。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート、プロピレングリコールジアセタート、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒のうち、エステル系溶媒およびケトン系溶媒が好ましく、単独で、または、2種類以上を混合して使用することができる。なお、コーティング用樹脂組成物として用いる場合は溶媒を含有しているので、同じ溶媒を用いて溶液重合法によって重合するのが好ましいが、重合体製造後メタノール再沈法等の方法によりポリマを単離し、他の溶媒に溶解して使用に供することも可能である。

【0023】2. B成分

本発明においては、B成分として多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物を使用する。多価カルボン酸無水物としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物；シクロペンタンテトラ

カルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族多価カルボン酸二無水物；

無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビストリメリテート、グリセリントリトリメリテート等のエステル基含有酸無水物を挙げることができる。また、上記多価カルボン酸としてはイタコン酸、マレイン酸、コハク酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、シクロペンタンテトラカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

【0024】多価カルボン酸無水物および多価カルボン酸は1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせてもよい。耐熱性の点から芳香族多価カルボン酸無水物および芳香族多価カルボン酸が好ましく、また耐熱性と溶媒に対する溶解性のバランスの点から無水トリメリット酸が特に好ましい。

【0025】3. C成分

本発明においては密着性向上のためにC成分として官能性シランカップリング剤を使用する。官能性シランカップリング剤としては、ビニル基、メタクリロイル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシランカップリング剤、具体的にはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。特にエポキシ基を有するシランカップリング剤が接着性、耐薬品性等に優れているため好ましい。これらの官能性シランカップリング剤は、1種類のみで用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】4. 各成分の配合量

本発明の組成物において、B成分である多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物の配合量は、A成分である重合体100重量部に対して、好ましくは5～100重量部であり、特に好ましくは10～50重量部である。多価カルボン酸無水物または多価カルボン酸が5重量部未満であると耐熱性が不十分となる傾向があり、100重量部を超えるとコーティング性、耐薬品性等が低下する傾向がある。また、C成分であるシランカップリング剤の配合量は、A成分である重合体100重量部に対して、好ましくは1～100重量部であり、特に好ましくは5～60重量部である。1重量部未満であると密着性不十分

となる傾向があり100重量部を超えると塗布性や耐熱性が低下する傾向がある。

【0027】5. 硬化促進剤

また、本発明の組成物には硬化促進剤を配合することが好ましい。硬化促進剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化に際して用いられるものをそのまま使用できる。具体的には、塩酸等の無機酸、酢酸、シュウ酸等の有機酸、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン類；1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；BF₃等のルイス酸またはルイス酸塩等を挙げることができる。好ましくは第3級アミン類、またはイミダゾール類が用いられる。硬化促進剤の配合量は、A成分の重合体100重量部に対して好ましくは0.1～10重量部であり、より好ましくは0.5～5重量部である。硬化促進剤が0.1重量部未満であると耐熱性が不十分となる傾向があり、10重量部を超えると耐湿性、耐薬品性等が低下する傾向がある。

【0028】6. 塗膜の形成

本発明の組成物は、通常、溶媒に溶解して基材に塗布し、加熱硬化させることによって塗膜を形成させることができる。用いられる溶媒としては、本発明の組成物を溶解し、かつこれらの成分と反応しないものであれば、特に制限はない。具体的には、本発明のA成分である重合体を、溶液重合させる際の溶媒として例示した溶媒が挙げられる。これらの溶媒のうちエステル系溶媒およびケトン系溶媒が好ましく、単独または2種類以上を混合して使用することができる。

【0029】本発明の組成物を溶媒に溶解して、組成物溶液を調製する方法としては特に制限はなく、全成分を同時に溶媒に溶解して組成物溶液を調製してもよく、必要に応じて各成分を適宜2つ以上の溶液としておいて、使用時にこれらの溶液を混合して組成物溶液としてもよい。このようにして組成物溶液を調製する場合の溶媒の使用量は、塗布に供せられる最終的な組成物溶液全量のうち50～95重量%とすることが好ましい。50重量%未満では固形分濃度が高すぎて塗膜のレベリング性が低下したり、塗膜の透明性が低下したりする場合があり、一方95重量%を越える場合は固形分濃度が低すぎて、塗膜の耐薬品性等が不十分となる場合がある。また、本発明の組成物には必要に応じて、エポキシ型やノボラック型等のエポキシ樹脂、硬化促進剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤等を添加することもできる。

【0030】本発明の組成物溶液を塗布する方法としては特に制限はなく、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の他、スクリーン印刷、オフセット印刷等の印刷による塗布方法等により基材に塗布することができる。本発明の組成物の加熱硬化条件は各成分の具

体的種類、配合割合等によって適宜選択されるが、通常、50～250℃で0.1～10時間、好ましくは150～200℃で1～5時間程度であるが、基板にプラスチック等の耐熱性に制限のあるものを用いる場合には、180℃以下の温度で十分硬化が可能である。

【0031】本発明の組成物により形成される塗膜（コーティング膜）はガラス、金属、プラスチック等の種々の材料に対して優れた密着性を示し、平滑、強靱で耐光性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、透明性、耐傷性に優れているため、各種物品のコーティング膜として、特にカラーフィルタ保護膜として有用である。本発明者らの研究によれば、従来の熱硬化型の材料では、180℃以下で硬化させた場合、耐傷性（塗膜の表面硬度）、密着性、耐熱性等の要求特性を満足するものはなかったが、本発明の組成物は、特定の構造の化合物を組み合わせることにより、180℃以下での硬化が可能になり、これらの各要求特性をバランス良く満足させることができる。

【0032】II. カラーフィルタ保護膜

本発明のカラーフィルタ保護膜は、前記組成物により形成されるコーティング膜を用いることによって得ることができる。すなわち、ゼラチン、グリユー、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の種々のバインダー樹脂を染料による染色や、顔料分散によって着色して得られる種々のカラーフィルタの表面に、前記組成物のコーティング膜を形成し、表面保護層、防染保護層としてのカラーフィルタ保護膜を得ることができる。本発明のカラーフィルタ保護膜の加熱硬化後の膜厚は好ましくは0.005～30μm、さらに好ましくは0.1～10μm程度である。

【0033】III. カラーフィルタ及びこれを用いた液晶表示装置

本発明のカラーフィルタは前記カラーフィルタ保護膜をスピンコート又は印刷法などの常法により得ることができる。また本発明の液晶表示装置としては、上記のカラーフィルタを使用したパソコン用カラーLCDパネルや液晶モニタ等が挙げられる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

〔製造例1〕共重合樹脂A-1の合成

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流冷却管、および滴下ロートの備わった1lフラスコに、セロソルブアセテート410重量部を仕込み、フラスコ内を窒素置換した。ダイセル化学工業社製 サイクロマーM-100 300重量部、アゾビスイソブチロニトリル1.5重量部をセロソルブアセテート150重量部に溶解し、前述の1lフラスコに窒素気流中90℃で3時間かけて滴下した。さらに90℃で1時間攪拌した後、アゾビスイソブ

チロニトリル0.4重量部をセロソルブアセテート30重量部に溶解した溶液を添加し、その後120℃に昇温して2時間保った。

【0035】得られた共重合樹脂をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約41,000であった。

【0036】〔製造例2〕共重合樹脂溶液A-2の合成
製造例1において、ダイセル化学工業社製 サイクロマーM-100 180重量部、N-フェニルマレイミド120重量部を用いた以外は製造例1と全く同様に行った。得られた共重合樹脂をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約40,000であった。

【0037】〔製造例3〕共重合樹脂溶液A-3の合成
製造例1において、ダイセル化学工業社製 サイクロマーM-100 180重量部、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル 120重量部を用いた以外は製造例1と全く同様に行った。得られた共重合樹脂をHLC分析したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は約43,000であった。

【0038】〔実施例1～3〕製造例1～3で得られた重合樹脂溶液A-1～3 100重量部に、無水トリメリット酸 20重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名SH-6040）35重量部、セロソルブアセテート 450重量部を加えて室温で均一に混合、溶解させた。

【0039】この溶液を、孔径0.2μmのメンブランフィルタで濾過した後、スピンコーターを用いてガラス板（ダウコーニング社製7059材、無アルカリガラス）上に回転数700rpmで回転塗布した。塗布後、ガラス板を150℃の恒温槽にて1時間処理し、塗膜を硬化させた。得られた塗膜の表面は極めて平滑であり、ピンホール等は全く見られなかった。触針式膜厚計によって測定した膜厚は1.7～2.0μmであった。

【0040】このようにして作製した塗膜について以下の試験を行った。塗膜のガラス板との密着性を調べるためにテープ剥離によるゴバン目試験（JIS-K-5400）を行った。その結果、残存数100/100であり、剥離は全く見られなかった。次に塗膜の400nm～800nmにおける吸収スペクトルを塗布したものと同一ガラス板をリファレンスとして測定したところ、光線透過率は全領域で95%以上であった。さらに、塗膜の表面硬度を調べるために鉛筆硬度試験（JIS-K-5400）を行った。その結果、硬度は4Hであり、問題なかった。

【0041】また、この塗膜をつけたガラス板をブレッシャークッカーテスト（120℃、2気圧）30時間（以下、PCT処理という）、N-メチルピロリドン中に室温で30分浸漬（以下、NMP処理という）、5%

水酸化ナトリウム水溶液に室温で30分浸漬（以下、NaOH処理という）、および250℃のギヤオープン中に1時間放置（以下、250℃処理という）の処理を別々に行い、各処理後で上記のゴバン目試験および光線透過率の測定を行った。これらの結果を塗膜製造直後（硬化直後）の試験結果と比較したところ、いずれの場合も接着性や光線透過率は良好であった。なお、ゴバン目試験結果を表1に、鉛筆硬度試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示す。

【0042】〔比較例1〕クレゾールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬社製；商品名EOCN-103S）100重量部、無水トリメリット酸30重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名SH-6040）1.0重量部、セロソルブアセテート400重量部を室温で均一に混合溶解し、得られた溶液を実施例と同様にしてガラス板上に塗布、加熱硬化させて、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に、鉛筆硬度試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示す。

【0043】〔比較例2〕ポリメタクリル酸グリシジル

（ポリスチレン換算分子量約80,000）100重量部、無水トリメリット酸10重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名SH-6040）1.0重量部、セロソルブアセテート580重量部を室温で均一に混合溶解し、得られた溶液を実施例と同様にしてガラス板上に塗布、加熱硬化させて、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に、鉛筆硬度試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示す。

【0044】〔比較例3〕製造例1で得られた共重合樹脂溶液A-2 100重量部に対し、無水トリメリット酸20重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング・シリコン社製；商品名SH-6040）0.4重量部、セロソルブアセテート450重量部を加えて室温で均一に混合溶解し、得られた溶液を実施例と同様にしてガラス板上に塗布、加熱硬化させて、塗膜の各種特性試験を行った。ゴバン目試験結果を表1に、鉛筆硬度試験結果を表2に、および光線透過率試験結果を表3に示す。

【0045】

【表1】 ゴバン目試験結果（残存数/100）

	硬化直後	PCT	NMP	NaOH	250℃
		処理後	処理後	処理後	処理後
実施例1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
〃 2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
〃 3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
比較例1	100/100	0/100	100/100	100/100	100/100
〃 2	100/100	0/100	100/100	0/100	100/100
〃 3	100/100	0/100	100/100	0/100	100/100

【0046】

【表3】 光線透過率試験結果（400～800nm）

【表2】 鉛筆硬度試験結果

	鉛筆硬度
実施例1	4H
〃 2	4H
〃 3	4H
比較例1	H
〃 2	HB
〃 3	H

【0047】

	硬化直後	PCT	NMP	NaOH	280℃
		処理後	処理後	処理後	処理後

実施例 1	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
” 2	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
” 3	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上	95%以上
比較例 1	95%以上	95%以上	95%以上	80%	60%
” 2	95%以上	50%以下	80%	50%以下	95%以上
” 3	95%以上	80%	95%以上	80%	95%以上

【0048】〔実施例4〕実施例1～3で調製した組成物溶液を用いてカラーフィルター基材への適性を調べた。試験法としては一般的に知られている方法でカラーフィルター基材を作製し、この基材上への塗布性と耐熱性を調べた。

【0049】カラーフィルター基材は、透明ガラス基板上に日立化成工業社製顔料分散感光液PD-170を用いて、常法によりストライプ状の赤、緑、青の3色の顔料分散方式カラーフィルタがついた基材を作製した（ストライプ幅100 μ m）。この基材の表面凹凸を触針式膜厚計（日本真空技術社製；商品名Dektak3ST）によって測定したところ、1.7 μ mであった。

【0050】次に、このカラーフィルター基材上に前記組成物溶液を700rpmで回転塗布し、150℃で1時間乾燥することにより保護層を形成した。このように

して作製された保護膜つきカラーフィルター上に、インジウムチンオキシド（ITO）を常法に従い蒸着した後、ホトリソグラフィーによりパターンニングした。このITOのパターンを有するカラーフィルターを光学顕微鏡で詳細に観察したが、カラーフィルターや保護膜にシワやクラック等は全く認められず、カラーフィルターと保護膜との接着性、密着性も表4に示すように良好であった。

【0051】〔比較例4〕比較例1～3で調製した組成物溶液を用いたこと以外は実施例4と全く同様にしてカラーフィルター基材への適性を調べた。結果を表4に示す。

【0052】

【表4】 カラーフィルター基材適性試験結果

	ITO蒸着後の ¹⁾		カラーフィルター ²⁾	
	シワ、クラックの発生		との密着性	
実施例 1	○		○	
” 2	○		○	
” 3	○		○	
比較例 1	○		×	
” 2	×		×	
” 3	○		×	

1) 異常のないものを○、シワ、クラックが発生したものを×とした。

2) ゴバン目試験により、剥がれないものを○、部分的に剥がれのあるものを△、完全に剥がれたものを×とした。

【0053】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の透明樹脂組成物は180℃以下で硬化可能であり、これから形成される塗膜は、平滑であり、透明性、接着性、耐湿性、耐薬品性、耐熱性、耐傷性等に極めて優れている。ま

た、本発明のカラーフィルタ保護膜は、前記透明樹脂組成物を用いて形成され、前記樹脂組成物から形成される塗膜と同様の長を有し、これによって特性の優れたカラーフィルタ及び液晶表示装置を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G 0 2 B 5/20
G 0 2 F 1/1335

識別記号

1 0 1
5 0 5

F I

G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 2 F 1/1335 5 0 5

(9)

特開平11-35660

// C09D 4/02

C09D 4/02